

**Aq. ink jet printing ink giving weather-resistant prints****Publication number:** DE19547800**Publication date:** 1996-06-27**Inventor:** KVITA PETR' DR (CH)**Applicant:** CIBA GEIGY AG (CH)**Classification:**

**- International:** **B01F17/42; C09B67/22; C09D11/00; B01F17/42; C09B67/00; C09D11/00; (IPC1-7): C07C43/11; C07C43/13; C07C215/08; C07C309/17; C09B29/00; C09B29/08; C09B29/30; C09B29/50; C09B31/00; C09B31/057; C09B33/00; C09B33/10; C09B35/00; C09B45/00; C09B45/16; C09B45/20; C09B62/085; C09B62/09; C09B67/20; C09D11/16; B01F17/42; B41J3/407; B41M1/26; B65B61/02; B65B61/26; C09D17/00**

**- european:** C09B67/00M; C09D11/00C

**Application number:** DE19951047800 19951220**Priority number(s):** CH19940003918 19941223**Report a data error here****Abstract of DE19547800**

Aq. printing ink for ink jet printing contains (a) 0.1-15 wt.% solid pigment formulation contg. 10-90 wt.% pigment and 90-10 wt.% polyacrylic resin contg. COOH gps.; (b) 0.1-10 wt.% water-soluble anionic dye; (c) 0.5-10 wt.% drying accelerator; (d) 0.1-5 wt.% base; (e) 0.01-5 wt.% nonionic surfactant of formula R-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O)-Y-(CHY<sub>1</sub>-CHY<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>-R<sub>1</sub> (I); (f) 0.01-5.0 wt.% of (f-1) 8-22C alkanol, (f-2) 6-24C alkandiol, (f-3) nonionic surfactant of formula R<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>r</sub>-(CHY<sub>3</sub>-CHY<sub>4</sub>-O)<sub>s</sub>-H (II) and/or (f-4) dialkyl sulphosuccinate of formula R<sub>3</sub>O-CO-CH<sub>2</sub>-CH(SO<sub>3</sub><->M<+>)-CO-OR<sub>4</sub> (III); and (g) water. In the formulae, R and R<sub>2</sub> are each 8-22C alkyl; R<sub>1</sub> is a 1-8C alkyl, 5-8C cycloalkyl, phenyl-(1-4C)-alkyl or styryl; R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> are each 1-16C alkyl; one of Y<sub>1</sub> and Y<sub>2</sub> and one of Y<sub>3</sub> and Y<sub>4</sub> are Me or Et and the others are H; p, q, r, s = 0-24 with (p+q) and (r+s) = 2-24; and M<+> is a cation.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 195 47 800 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 195 47 800.2  
㉔ Anmeldetag: 20. 12. 95  
㉕ Offenlegungstag: 27. 6. 96

⑤① Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 09 D 11/16**  
C 09 D 17/00  
B 01 F 17/42  
B 65 B 61/02  
B 65 B 61/26  
B 41 M 1/26  
B 41 J 3/407  
// C 09 B 67/20, 29/00,  
31/00, 33/00, 35/00,  
45/00, 45/16, 45/20,  
62/085, 62/09, 29/30,  
29/08, 29/50, 31/057,  
33/10, C 07 C 43/13,  
43/11, 215/08, 309/17

**DE 195 47 800 A 1**

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
23.12.94 CH 3918/94

⑦① Anmelder:  
Ciba-Geigy AG, Basel, CH

⑦④ Vertreter:  
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

⑦② Erfinder:  
Kvita, Petr, Dr., Reinach, CH

⑤④ **Wässrige Drucktinten für den Tintenstrahl Druck**

- ⑤⑦ **Wässrige Drucktinten, enthaltend**  
(a) 0,1 bis 15 Gew.-% eines festen Pigmentpräparats,  
(b) 0,1 bis 10 Gew.-% eines wasserlöslichen, anionischen Farbstoffes,  
(c) 0,5 bis 20 Gew.-% eines Trocknungsverzögerers,  
(d) 0,1 bis 5 Gew.-% einer Base,  
(e) 0,01 bis 5 Gew.-% eines nichtionogenen Tensids der Formel  
 $R-(CH_2-CH_2-O)_p-(CHY_1-CHY_2-O)_q-R_1$   
(f) 0,01 bis 5,0 Gew.-% mindestens einer Komponente aus der Gruppe  
(f<sub>1</sub>) geradkettiges oder verzweigtes C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkanol,  
(f<sub>2</sub>) geradkettiges oder verzweigtes C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Alkandiol,  
(f<sub>3</sub>) nichtionisches Tensid der Formel  
 $R_2-(CH_2-CH_2-O)_r-(CHY_3-CHY_4-O)_s-H$  und  
(f<sub>4</sub>) Verbindung der Formel



und  
(g) Wasser,  
worin die Variablen die in den Ansprüchen angegebene Bedeutung haben, eignen sich ausgezeichnet für Tintenstrahl drucker und liefern Bilder einwandfreier Qualität und Eigenschaften.

**DE 195 47 800 A 1**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNESDRUCKEREI 04. 96 602 026/998

14/32

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft wäßrige Drucktinten für den Tintenstrahl Druck.

Wäßrige Tinten für den Tintenstrahl Druck, die im wesentlichen einen wasserlöslichen organischen Farbstoff in Form eines Salzes, einen Polyalkohol oder dessen Ether als Benetzungsmittel, gegebenenfalls noch einen geringen Bindemittelanteil und Wasser enthalten, sind seit langem bekannt.

Drucktinten für Tintenstrahl drucker erfordern insbesondere optimale anwendungstechnische Eigenschaften der Tinte, wie Viskosität, Stabilität, Trocknungsverhalten und Oberflächenspannung, so daß z. B. bei längerem Unterbruch des Druckes kein Niederschlag gebildet wird und die Düse des Tintenstrahl Druckers nach längerem Stehenlassen (bzw. Nicht-Gebrauch) durch die Drucktinte nicht verstopft wird (oft DOD-Eigenschaft genannt, d. h. Drop on Demand). Außerdem wird in vielen Anwendungsgebieten oft eine einwandfreie Wasser- und auch Witterungsbeständigkeit verlangt, was mit wasserlöslichen organischen Farbstoffen nicht erreicht werden kann.

Es ist daher auch schon die Verwendung von Pigmenten, insbesondere von Ruß, als Farbmittel in Drucktinten vorgeschlagen worden, wobei sich jedoch oftmals ein unbefriedigendes Druckverhalten und ein unbefriedigendes Druckbild ergibt.

Es besteht daher weiterhin Bedarf nach verbesserten Tinten für den Tintenstrahl Druck, die ein gutes Druckverhalten aufweisen, ein gutes Druckbild ergeben und darüberhinaus hohen Ansprüche bezüglich der Witterungsbeständigkeit gerecht werden.

Gegenstand der Erfindung ist eine wäßrige Tinte für den Tintenstrahl Druck enthaltend

- (a) 0,1 bis 15 Gew.-% eines festen Pigmentpräparats enthaltend 10 bis 90 Gew.-% eines Pigments und 90 bis 10 Gew.-% eines carbonsäurehaltigen Polyacrylharzes,
- (b) 0,1 bis 10 Gew.-% eines wasserlöslichen, anionischen Farbstoffes,
- (c) 0,5 bis 20 Gew.-% eines Trocknungsverzögerers,
- (d) 0,1 bis 5 Gew.-% einer Base,
- (e) 0,01 bis 5 Gew.-% eines nichtionogenen Tensids der Formel



worin R geradkettiges oder verzweigtes C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl ist, R<sub>1</sub> für geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Styryl steht, von Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> der eine Rest Methyl oder Ethyl und der andere Rest Wasserstoff bedeutet, und p und q unabhängig voneinander je eine Zahl von 0 bis 24 sind, wobei die Summe von (p + q) 2 bis 24 beträgt,

- (f) 0,01 bis 5,0 Gew.-% mindestens einer Komponente aus der Gruppe
- (f<sub>1</sub>) geradkettiges oder verzweigtes C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkanol,
- (f<sub>2</sub>) geradkettiges oder verzweigtes C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Alkandiol,
- (f<sub>3</sub>) nichtionisches Tensid der Formel



worin R geradkettiges oder verzweigtes C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl ist, von Y<sub>3</sub> und Y<sub>4</sub> der eine Rest Methyl oder Ethyl und der andere Rest Wasserstoff bedeutet, und r und s unabhängig voneinander je eine ganze Zahl von 0 bis 24 sind, wobei die Summe von (r + s) 2 bis 24 beträgt, und



worin R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander je geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl bedeuten und M<sup>⊕</sup> ein Kation ist, und

(g) Wasser.

Als carbonsäuregruppenhaltige Polyacrylharze werden insbesondere solche verwendet, die durch Polymerisation von Acrylsäure oder von Acrylsäure und anderen Acrylmonomeren, wie z. B. Acrylsäureestern, erhalten werden. Es können aber auch andere Polyacrylverbindungen, wie polymere Methacryl- oder Crotonsäuren oder ähnliche polymere Carbonsäuren, verwendet werden, wenn sie eine größere Anzahl von Carbonsäuregruppen als Substituenten aufweisen. Wichtig ist vor allem, daß das zu verwendende Polyacrylharz in wäßrigem oder wasserverdünnbare organische Lösungsmittel enthaltendem wäßrigem Medium, gegebenenfalls unter Zusatz von Basen, löslich ist. Solche Harze sind im Handel in saurer oder in teilweise oder vollständig neutralisierter Form erhältlich, z. B. Aquahyde-, Surcol-, Elvacit-, Zinpol-, Neocryl-, Carboset- oder Joncryl-Harze.

Bevorzugte Acrylharze sind Produkte, die im wesentlichen aus den drei Bauelementen Ethylacrylat, Methylmethacrylat und Acrylsäure oder Methacrylsäure bestehen. Auch Butylacrylat, Ethylmethacrylat und Butylmethacrylat können verwendet werden.

Die Säurezahl des zu verwendenden Polyacrylharzes beträgt zweckmäßig 50 bis 300, bevorzugt 60 bis 120, und das Harz hat bevorzugt ein Durchschnittsmolekulargewicht M<sub>w</sub> zwischen 30000 und 60000 (Bestimmung z. B. durch Lichtstreuung).

Bevorzugt werden zwischen 0,1 und 5 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 3 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, des festen Pigmentpräparates [Komponente a) der Tinte] eingesetzt.

Das erfindungsgemäß zu verwendende feste Pigmentpräparat enthält vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% Pig-

ment und 70 bis 30 Gew.-% carbonsäuregruppenhaltiges Polyacrylharz, ganz bevorzugt aber 50 bis 60 Gew.-% Pigment.

Zur Herstellung der festen Pigmentpräparate können sowohl anorganische Pigmente, beispielsweise Ruß, Titandioxyd oder Eisenoxyde, als auch organische Pigmente, insbesondere solche der Phthalocyanin-, Anthrachinon-, Perinon-, Indigoid-, Thioindigoid-, Dioxazin-, Diketopyrrolopyrrol-, Isoindolinon-, Perylen-, Azo-, Chinacridon- und Metallkomplexreihe, beispielsweise Metallkomplexe von Azo-, Azomethin- oder Methinfarbstoffen, sowie Massische Azofarbstoffe der  $\beta$ -Oxynaphthoesäure- und Acetoacetarylidreihe, oder Metallsalze von Azofarbstoffen, eingesetzt werden, wobei gegebenenfalls auf ihre Alkalibeständigkeit zu achten ist. Es können auch Gemische verschiedener organischer Pigmente oder Gemische eines anorganischen Pigments mit einem organischen Pigment verwendet werden.

Besonders geeignet sind Rußpräparate oder Präparate mit organischen Pigmenten, enthaltend bevorzugt 50—60 Gew.-% Ruß oder eines organischen Pigmentes und 40—50 Gew.-% Polyacrylharz.

Die Herstellung der Pigmentpräparate kann auf verschiedene Weise erfolgen, beispielsweise durch Zugabe des Pigments zu einer alkalischen Polyacrylharz-Lösung mit anschließendem Ausfällen des Harzes durch Ansäuern, durch Sprüherstäubung der Pigment-Harz-Lösung, oder vorzugsweise kontinuierlich oder diskontinuierlich in Knetmaschinen durch Vermischen eines wasserunlöslichen sauren Harzes mit dem Pigment.

Bei der Herstellung des Pigmentpräparats nach dem zuerst genannten Verfahren können auch Alkalien verwendet werden, die anschließend neutralisiert werden. Bei der Herstellung in Knetmaschinen kann das Polyacrylharz aus wäßrig-ammoniakalischer Lösung direkt im Knetter durch Ansäuern gefällt, das ausgeschiedene Wasser von der Trägerharzschmelze abgegossen, Pigment, Lösungsmittel und gegebenenfalls Natriumchlorid als Mahlhilfskörper zugegeben, bis zur gewünschten Feinheit des Pigmentes geknetet und die Masse zum trockenen Präparat aufgearbeitet werden.

Ausgezeichnet eignen sich feste Pigmentpräparate, die in Knetmaschinen hergestellt werden und vorzugsweise einen Pigmentgehalt von 50 bis 60 Gew.-% haben, insbesondere aber auf Basis von Ruß feiner Qualität, wie er in konventionellen Druckfarben und -tinten verwendet wird.

Bei den wasserlöslichen, anionischen Farbstoffen gemäß (b) handelt es sich z. B. um üblicherweise für das Färben von cellulose- oder polyamidhaltigen Fasermaterialien verwendete Reaktiv-, Direkt- oder Säurefarbstoffe, wie sie z. B. im Colour Index, 3. Auflage 1971 sowie den Nachträgen dazu unter den Rubriken "Reactive Dyes", "Acid Dyes" oder "Direct Dyes" beschrieben sind. Beispiele sind sulfogruppenhaltige Monoazo-, Disazo-, Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan- oder Dioxazinfarbstoffe.

Bevorzugt ist die Verwendung von Direkt-, Säure- oder Reaktivfarbstoffen der Monoazo-, Disazo-, Polyazo- oder Metallkomplexazo-Reihe.

Die verwendeten anionischen Farbstoffe müssen salzfrei sein, d. h. einen Salzgehalt von  $\leq 0,2$  Gew.-%, vorzugsweise  $\leq 0,1$  Gew.-% und insbesondere bevorzugt  $\leq 0,01$  Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Farbstoffs, aufweisen. Anionische Farbstoffe, die bedingt durch ihre Herstellung und/oder die nachträgliche Zugabe von Coupagemitteln salzhaltig sind, müssen vor ihrer Verwendung in geeigneter Weise, z. B. durch Membrantrennverfahren wie z. B. Ultrafiltration, Umkehrosmose oder Dialyse, entsalzt werden.

Die Drucktinte kann einen oder auch mehrere verschiedene wasserlösliche, anionische Farbstoffe als Komponente (b) enthalten, wobei der gesamte Gehalt an wasserlöslichem, anionischem Farbstoff vorteilhaft 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, beträgt.

Bei dem insbesondere zur Verhinderung des Verstopfens der Düsen verwendeten Trocknungsverzögerer (c) handelt es sich z. B. um einen mehrwertige Alkohol. Beispiele für geeignete Komponenten (c) sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin und insbesondere Polyethylenglykole, die bevorzugt ein Molekulargewicht zwischen 200 und 800 aufweisen. Die Menge des mehrwertigen Alkohols in der wäßrigen Drucktinte beträgt vorzugsweise 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1,5 bis 6 Gewichtsprozent.

Die Base (d) wird vorteilhaft so gewählt, daß sie sich bei der Trocknung der Drucktinte verflüchtigt und der daraus gebildete Film wasserunlöslich wird. Beispiele für geeignete Basen sind z. B. aliphatische Basen wie Ammoniak, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-N,N-Dimethylamino-2-methyl-1-propanol, Dimethylethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Morpholin, Piperazin, Piperidin, Hexamethyldiamin oder Gemische davon. Bevorzugte Basen sind Ammoniak, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-N,N-Dimethylamino-2-methyl-1-propanol, Dimethylethanolamin, Diethanolamin oder Triethanolamin, insbesondere 2-Amino-2-methyl-1-propanol. Die Konzentration der Base wird z. B. so bemessen, daß die freien Carboxylgruppen des Acrylharzes als Aminsalt vorliegen. Zweckmäßig ist die Drucktinte neutral bis schwach alkalisch, und weist z. B. einen pH zwischen 7 und 11 auf. Die bevorzugte Einsatzmenge der Base (d) beträgt dementsprechend 0,1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

Bedeutet R in Formel (1) einen  $C_8$ — $C_{22}$ -Alkylrest, so kann dies z. B. ein geradkettiger oder verzweigter Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosyl-, Heneicosyl- oder Docosyl-Rest sein. R steht bevorzugt für einen geradkettigen oder verzweigten  $C_8$ — $C_{14}$ -Alkylrest und besonders bevorzugt für einen  $C_8$ — $C_{10}$ -Alkylrest.

Bedeutet  $R_1$  einen  $C_1$ — $C_8$ -Alkylrest, kann es sich z. B. um Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sc- oder tert-Butyl oder geradkettiges oder verzweigtes Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl handeln. Bevorzugt ist hierbei für  $R_1$  die Bedeutung  $C_1$ — $C_4$ -Alkyl.

Steht  $R_1$  für einen  $C_5$ — $C_8$ -Cyclohexyrling, so kann dies z. B. ein Cyclopentylrest oder insbesondere ein Cyclohexylrest sein, der gegebenenfalls durch Methyl weitersubstituiert ist.

Steht  $R_1$  für einen Phenyl- $C_1$ — $C_4$ -Alkylrest, so kommt z. B. der Phenethylrest oder insbesondere der Benzylrest in Frage.

R<sub>1</sub> bedeutet bevorzugt C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, Cyclohexyl oder Benzyl und besonders bevorzugt C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl.

p bedeutet bevorzugt eine Zahl von 2 bis 24, besonders bevorzugt 4 bis 9 und insbesondere bevorzugt 6 bis 8. q bedeutet bevorzugt eine Zahl von 0 bis 15, besonders bevorzugt 1 bis 8 und insbesondere bevorzugt 1 bis 3. Bei p und q kann es sich um ganze oder auch um gebrochene Zahlen handeln.

5 Eine bevorzugte Ausführungsform der Komponente (e) der erfindungsgemäßen Drucktinten stellen Verbindungen der oben angegebenen Formel (1) dar, worin R geradkettiges oder verzweigtes C<sub>6</sub>—C<sub>14</sub>-Alkyl, R<sub>1</sub> C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, p eine Zahl von 4 bis 9 und q eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten und worin Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> die zuvor angegebene Bedeutung haben.

Die Komponente (e) ist vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 2,0 Gewichts-% und besonders bevorzugt 10 0,1 bis 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Formulierung, in der Drucktinte anwesend.

Bevorzugt als Komponente (f<sub>1</sub>) sind C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>-Alkanole, z. B. n-Hexanol, n-Heptanol, n-Octanol, n-Decanol oder n-Dodecanol.

Bevorzugt als Komponente (f<sub>2</sub>) sind C<sub>6</sub>—C<sub>14</sub>-Alkan-1,2-diole, z. B. n-Hexan-1,2-diol, n-Octan-1,2-diol, n-Decan-1,2-diol oder n-Dodecan-1,2-diol.

15 Enthält die Drucktinte eine Komponente (f<sub>3</sub>), so gelten hierbei in Formel (2) für R<sub>2</sub> unabhängig die zuvor für R angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen. r bedeutet bevorzugt eine Zahl von 2 bis 10 und besonders bevorzugt 4 bis 10. s ist bevorzugt eine Zahl von 0 bis 10 und besonders bevorzugt 4 bis 8.

Bevorzugt als Komponente (f<sub>3</sub>) sind Verbindungen der Formel (2), worin R<sub>2</sub> C<sub>5</sub>—C<sub>14</sub>-Alkyl, r eine Zahl von 2 bis 10 und s eine Zahl von 0 bis 10 sind und von Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> der eine Rest Methyl und der andere Rest Wasserstoff bedeutet.

20 Enthält die Drucktinte eine Komponente (f<sub>4</sub>), so bedeuten R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> in Formel (3) unabhängig voneinander je bevorzugt einen geradkettigen oder verzweigten C<sub>4</sub>—C<sub>16</sub>-Alkylrest. Bei M<sup>®</sup> handelt es sich z. B. um ein Alkali-metall-Kation, wie z. B. um das Lithium-, Natrium- oder Kalium-Kation, das Ammonium-Kation oder um ein organisches Ammonium-Kation, z. B. um das Mono-, Di- oder Triethanolammonium-Kation. Beispiele für besonders bevorzugte Verbindung der Formel (3) sind das Natriumsalz des Sulfobernsteinsäure-bis-2-ethylhexylesters, Sulfobernsteinsäure-bis-octylesters oder Sulfobernsteinsäure-bis-tridecylesters.

25 Es können jeweils eine oder auch mehrere der Komponenten (f<sub>1</sub>), (f<sub>2</sub>), (f<sub>3</sub>) und (f<sub>4</sub>) in der Drucktinte anwesend sein, wobei die Gesamtmenge [(f<sub>1</sub>)+(f<sub>2</sub>)+(f<sub>3</sub>)+(f<sub>4</sub>)] 0,01 bis 5 Gew.-% und bevorzugt 0,1 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung, beträgt. Vorzugsweise sind eine oder zwei der Komponenten (f<sub>1</sub>), (f<sub>2</sub>), (f<sub>3</sub>) und (f<sub>4</sub>) in der Drucktinte anwesend.

30 Zusätzlich zu den oben genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Drucktinten je nach Anwendung noch weitere Komponenten enthalten. Beispiele für fakultative Komponenten in den erfindungsgemäßen Drucktinten sind:

35 (i) wasserverdünnbare organische Lösungsmittel, z. B. aliphatische C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol oder tert.-Butanol, aliphatische Ketone, wie z. B. Aceton, Methyl-Ethylketon, Methyl-Isobutylketon oder Diacetonalkohol, ferner Polyole, Cellosolve und Carbitole, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Glycerin, Propylenglykol, Ethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether, Propylenglykolmethylether, Dipropylenglykolmethylether, Tripropylenglykolmethylether, Ethylenglykolphenylether, Propylenglykolphenylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Triethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether, ferner N-Methyl-2-pyrrolidon, 2-Pyrrolidon, Dimethylformamid und Dimethylacetamid. Bevorzugt als Lösungsmittel sind C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkanole wie z. B. Isopropanol oder N-Methyl-2-pyrrolidon. Gemische der oben erwähnten Lösungsmittel können auch verwendet werden.

45 Die Menge des organischen Lösungsmittels in der Drucktinte beträgt vorteilhaft 0 bis 15 Gew.-% und vorzugsweise 2 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Formulierung.

(ii) Konservierungsmittel, Biozide und/oder Antischimmelmittel, z. B. Natriumdehydroacetat, 2,2-Dimethyl-6-acetoxydioxan oder Ammonium-thioglykolat.

(iii) Lichtschutzmittel und UV-Absorber.

50 (iv) pH-Regler und Puffersubstanzen wie Lithium-, Natrium oder Ammoniumcarbonate, -phosphate, -pyrophosphate, -borate oder -citrate, Aminosäuren wie Alanin, Glycin, Cystein, Lysin, Histidin oder Puffersubstanzen, die zusätzlich als Komplexbildner fungieren, wie Trinitriooessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Amino-tri(methylenphosphonsäure), 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure) oder Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure).

55 (v) Korrosionsinhibitoren.

(vi) Stabilisierungs- und Füllstoffe.

Eine bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung betrifft eine wäßrige Tinte für den Tintenstrahldruck enthaltend

60 (a) 0,1 bis 5 Gew.-% eines festen Pigmentpräparats enthaltend 30 bis 70 Gew.-% eines Pigments und 70 bis 30 Gew.-% eines carboxysäuregruppenhaltigen Polyacrylharzes mit einer Säurezahl zwischen 50 und 300 und einem durchschnittlichen Molekulargewicht zwischen 30000 und 60000,

(b) 0,5 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer wasserlöslichen, anionischen Farbstoffe,

65 (c) 1,0 bis 8 Gew.-% eines Polyethylenglykols mit einem Molekulargewicht zwischen 200 und 800 als Trocknungsverzögerer,

(d) 0,1 bis 2,5 Gew.-% einer Base ausgewählt aus der Gruppe Ammoniak, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-N,N-Dimethylamino-2-methyl-1-propanol, Dimethylethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin,

(e) 0,05 bis 2 Gew.-% eines nichtionogenen Tensids der Formel



worin R geradkettiges oder verzweigtes  $C_8-C_{14}$ -Alkyl,  $R_1$   $C_1-C_4$ -Alkyl, p eine Zahl von 4 bis 9 und q eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten und von  $Y_1$  und  $Y_2$  der eine Rest Methyl oder Ethyl und der andere Rest Wasserstoff ist, 5

(f) 0,1 bis 2 Gew.-% einer oder zweier Komponenten aus der Gruppe

(f<sub>1</sub>) geradkettiges oder verzweigtes  $C_6-C_{12}$ -Alkanol,

(f<sub>2</sub>) geradkettiges oder verzweigtes  $C_6-C_{14}$ -Alkan-1,2-diol, 10

(f<sub>3</sub>) nichtionisches Tensid der Formel



worin  $R_2$   $C_8-C_{14}$ -Alkyl, r eine Zahl von 2 bis 10 und s eine Zahl von 0 bis 10 sind und von  $Y_1$  und  $Y_2$  der eine Rest Methyl und der andere Rest Wasserstoff bedeutet, und 15

(f<sub>4</sub>) Verbindung der Formel



worin  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander je geradkettiges oder verzweigtes  $C_4-C_{16}$ -Alkyl bedeuten und  $M^{\oplus}$  ein Kation ist, und 20

(g) Wasser.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung betrifft eine wäßrige Tinte für den Tintenstrahldruck enthaltend 25

(a) 0,1 bis 3 Gew.-% eines festen Pigmentpräparats enthaltend 30 bis 70 Gew.-% eines Pigments und 70 bis 30 Gew.-% eines Polyacrylharzes mit einer Säurezahl zwischen 50 und 300 und einem durchschnittlichen Molekulargewicht zwischen 30000 und 60000, welches im wesentlichen aus den drei Bauelementen Ethylacrylat, Methylmethacrylat und Acrylsäure oder Methacrylsäure besteht, 30

(b) 0,5 bis 2,5 Gew.-% eines oder mehrerer wasserlöslichen, anionischen Farbstoffe mit einem Salzgehalt von  $\leq 0,1$  Gew.-%, bezogen auf den Farbstoff,

(c) 1,5 bis 6 Gew.-% eines Polyethylenglykols mit einem Molekulargewicht zwischen 200 und 800 als Trocknungsverzögerer, 35

(d) 0,1 bis 2,5 Gew.-% 2-Amino-2-methyl-1-propanol als Base,

(e) 0,1 bis 1 Gew.-% eines nichtionogenen Tensids der Formel



worin R geradkettiges oder verzweigtes  $C_8-C_{14}$ -Alkyl,  $R_1$   $C_1-C_4$ -Alkyl, p eine Zahl von 4 bis 9 und q eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten und von  $Y_1$  und  $Y_2$  der eine Rest Methyl oder Ethyl und der andere Rest Wasserstoff ist, 40

(f) 0,1 bis 2,0 Gew.-% einer Komponente aus der Gruppe

(f<sub>1</sub>) geradkettiges oder verzweigtes  $C_6-C_{12}$ -Alkanol, 45

(f<sub>2</sub>) geradkettiges oder verzweigtes  $C_6-C_{14}$ -Alkan-1,2-diol,

(f<sub>3</sub>) nichtionisches Tensid der Formel



worin  $R_2$   $C_8-C_{14}$ -Alkyl, r eine Zahl von 2 bis 10 und s eine Zahl von 0 bis 10 sind und von  $Y_1$  und  $Y_2$  der eine Rest Methyl und der andere Rest Wasserstoff bedeutet, und 50

(f<sub>4</sub>) Verbindung der Formel



worin  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander je geradkettiges oder verzweigtes  $C_4-C_{16}$ -Alkyl bedeuten und  $M^{\oplus}$  ein Kation ist, und 55

(g) Wasser.

Die erfindungsgemäßen Drucktinten lassen sich auf den verschiedensten Medien applizieren, z. B. auf Papier und beschichteten Papieren, wie Tapeten, Dekorpapiere, Papier-Polyester-Laminaten und vor allem Verpackungspapiere, auf Metallen und Kunststoffen, wie z. B. Aluminium-, Weich- und Hart-PVC-, Polyamid- und Polystyrol-Folien, geschäumten Olefinen, Celluloseacetatfilme, ferner Polyethylen-, Polypropylen- und Polyesterfilme, sowie vorbehandelte Filme davon (z. B. sogenannte "Corona-vorbehandelten" Filme), ferner auf Glas, Keramik, Zellglas und lackierten Zellglasqualitäten. 60

Erfindungsgemäß besonders vorteilhaft ist das Bedrucken von Verpackungen auf Papier- und Kunststoffbasis. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Drucktinten wird das Pigmentpräparat und die übrigen Zusätze 65

unter Rühren in Wasser oder in ein Wasser/Lösungsmittel-Gemisch oder in eine Acrylharz-Lösung eingearbeitet. Das kann beispielsweise nach den folgenden Verfahren geschehen:

- Herstellung eines Farbkonzentrats in Wasser oder in einem Wasser-Lösungsmittelgemisch z. B. in Wasser, Wasser/Ethanol, Wasser/Isopropanol, Wasser/organischer Base, Wasser/organischer Base/Alkohol, oder in einer mit etwas Lösungsmittel verdünnten wäßrigen Acrylharz-Lösung. Die zu wählende Pigmentpräparat-Konzentration richtet sich nach der gewünschten Viskosität des Konzentrats und ist u. a. vom Lösungsmittel abhängig. Bevorzugte Konzentrationen liegen bei ca. 5 bis 20 Gew.-% reinem organischem Pigment, im Falle anorganischer Pigmente etwas höher, z. B. 25—50 Gew.-%. Bevorzugt liegen die Alkohol-Anteile zwischen 10 und 30 Gew.-% und die Mengen organischer Basen zwischen 0,5 und 3 Gew.-%. Die so erhaltenen Konzentrate können dann mit weiteren Zusätzen im gewünschten Verhältnis weiter gemischt bzw. verdünnt werden.
- Direktes Einrühren in die Acrylharz-Lösung oder -Suspension, unter Zusatz der anderen Zusätze zur Einstellung der Viskosität und/oder der Oberflächenspannung und gegebenenfalls etwas Lösungs- oder Verdünnungsmittel. Auf diese Weise können direkt verbrauchs- oder lieferfähige Drucktinten hergestellt werden.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Drucktinten besteht darin, daß man ein Pigmentpräparat enthaltend 50 bis 60 Gew.-% eines Pigments und 40 bis 50 Gew.-% eines Polyacrylharzes in Wasser oder in wäßrigem Alkohol unter Zusatz der Base homogenisiert, wobei das Harz gelöst und das Pigment im Applikationsmedium fein dispergiert wird, und die Drucktinte anschließend unter Zugabe der übrigen Zusätze fertigstellt.

Die Pigmentpartikel weisen in der fertigen Drucktinte vorzugsweise ein definiertes Kornspektrum auf und sollten insbesondere eine bestimmte Korngröße, die z. B. 10 µm und vorzugsweise 5 µm beträgt, nicht überschreiten, da es sonst zu Verstopfungen der Düsen des Druckkopfes kommen kann. Vorzugsweise weisen die Pigmentpartikel eine maximale Korngröße von < 10 µm und eine mittlere Partikelgröße zwischen 0,7 und 0,8 µm auf, wobei 99% aller Pigmentpartikel eine Größe von < 4 µm haben; besonders bevorzugt ist eine maximale Korngröße von < 4 µm verbunden mit einer mittleren Partikelgröße zwischen 0,3 und 0,4 µm, wobei 99% aller Pigmentpartikel eine Größe < 2 µm haben. Ein definiertes Kornspektrum der Pigmentpartikel in der Drucktinte wird insbesondere erhalten, wenn man die Zusammensetzung nach Einarbeitung des Pigmentpräparats naß mahlt und das Kornspektrum laufend mittels Laserkorngrößenanalyse überwacht.

Der pH-Wert des Tintenkonzentrates und der fertigen Drucktinte liegt jeweils z. B. zwischen 7,5 und 12,5 und vorzugsweise zwischen 8,5 und 12. Falls nötig, z. B. um den Grobanteil der Dispersion zu entfernen, kann es vorteilhaft sein, die fertigen Drucktinten vor Gebrauch mit einem geeigneten Filter oder einer Kombination von Filtern klar zu filtrieren, z. B. mit einem 5 µm-Glasfilter (Whatman), 5 µm Papierfilter (Schleicher & Schuell) oder 5 µm-Membranfilter (Sartorius Milipore) oder mit einer beliebigen Kombination dieser Filter.

Das Applizieren der Drucktinte auf dem Substrat, z. B. einem Blatt Papier, erfolgt nach an und für sich bekannten Verfahren mit einem handelsüblichen Tintenstrahldrucker, wie drop-on-demand printers, bubble-jet-printers oder continuous-jet-printers, z. B. mit einem Word Processor® Ripat 5600 J (Firma Ricoh Co. Ltd.) oder einem Tintenstrahldrucker der Firma Numaco AG (CH) (enthaltend einen Epson-Druckkopf mit Piezoelementsteuerung). Der Druckkopf besteht in der Regel aus mehreren feinen Düsen, wobei jede Düse einen Durchmesser zwischen 10 und 60 µm und verschiedene Formen aufweisen kann. Die Tintenstrahldrucker mit Piezoelementdüsen sind einzeln druckgesteuert, so daß die Spritzrichtung der Druckfarbe auf das Substrat gezielt appliziert bzw. kontrolliert werden kann. Der Druckkopf des letztgenannten Tintenstrahldruckers enthält 28 feine Düsen.

Die erfindungsgemäßen Drucktinten sowie die daraus erhaltenen Markierungen/Beschriftungen weisen ausgezeichnete Eigenschaften, wie einfache Formulierung der Drucktinten, einwandfreie Viskosität, Oberflächenspannung, Leitfähigkeit und Lagerung/Haltbarkeit der Tinten auf, und sie führen nicht zu Verstopfung der Düsen; ferner sind die Beschichtungen klar und gut lesbar und weisen eine einwandfreie Licht-, Wetter-, Wasser- und Migrationsbeständigkeit, sowie eine gute Benetzbarkeit nicht saugender Bedruckstoffe auf. Viskositätswerte zwischen 1 und 5 mPas lassen sich mit den erfindungsgemäßen Drucktinten problemlos einstellen, wobei mit Düsen größeren Durchmessers Viskositätswerte bis zu 20 mPas verwendbar sind.

Außerdem lassen sich Bilder/Beschriftungen mit feinsten Schriftauflösung herstellen.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten die Teile, sofern nichts anderes angegeben wird, Gewichtsteile, die Prozente Gewichtsprozente und die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

#### Herstellung der Pigmentpräparate

##### Beispiel 1

In einem geeigneten Reaktionsgefäß werden 400 g deionisiertes Wasser und 150 g Isopropanol vorgelegt. In die wäßrige Lösung werden unter intensivem Rühren 250 g eines Pigmentpräparats bestehend aus 55 Gew.-% C.I. Pigment Black 7 und 45 Gew.-% saurem Acrylharz (Carboset® XL 27, Säurezahl 74) portionsweise eingetragen und anschließend 15 g 25%iges Ammoniak und 10 g 2-Amino-2-methyl-1-propanol zugesetzt. Die Pigment-suspension wird noch ca. 5 Minuten homogenisiert, danach in eine mit Glasperlen bestückte Labormühle überführt und gemahlen, wobei die Temperatur durch Kühlung auf 25 bis 30°C gehalten wird. Die Mahlung wird fortgesetzt bis eine Kornverteilung derart erreicht ist, daß die maximale Korngröße < 4 µm beträgt, 99% der Pigmentpartikel eine Größe < 2 µm aufweisen und die mittlere Partikelgröße zwischen 0,3 und 0,4 µm liegt.



Ist die gewünschte Kornverteilung erreicht, werden in das gemahlene Pigmentkonzentrat 125 g deionisiertes Wasser und 50 g Isopropanol eingebracht. Das Pigmentpräparat wird der Mühle entnommen und die Mahlkörper über ein 100 µm Sieb abgetrennt.

## Beispiel 2

5

Man verfährt wie im Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch anstelle des dort eingesetzten Pigmentpräparats ein Pigmentpräparat bestehend aus 60 Gew.-% C.I. Pigment Red 166 und 40 Gew.-% saurem Acrylharz (Carboset® XL 27, Säurezahl 74) und stellt die Kornverteilung derart ein, daß die maximale Korngröße < 10 µm beträgt, 99% der Pigmentpartikel eine Größe < 4 µm aufweisen und die mittlere Partikelgröße zwischen 0,7 und 0,8 µm liegt.

## Beispiel 3

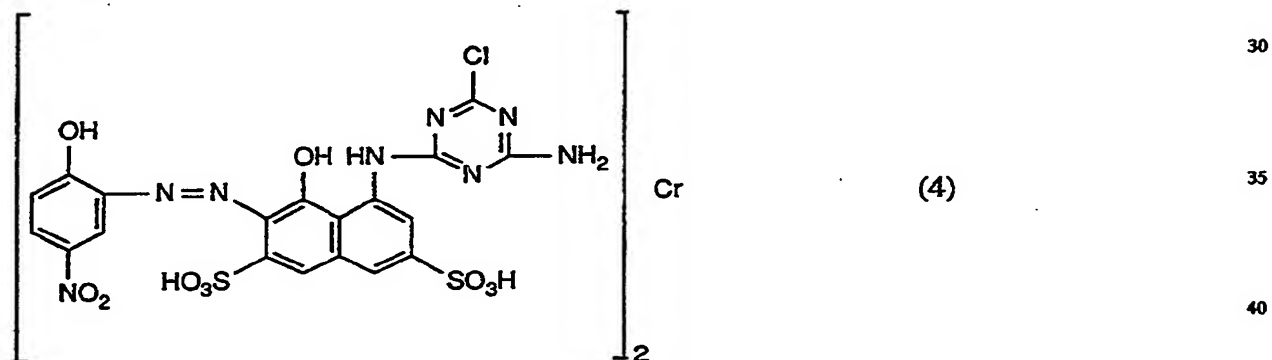
Das Verfahren gemäß Beispiel 1 wird mit folgender Zusammensetzung wiederholt: 250 g Pigmentpräparat gemäß Beispiel 1; 605 g deionisiertes Wasser; 120 g Isopropanol, 10 g 25%iger Ammoniak; und 15 g 2-Amino-2-methyl-1-propanol.

## Herstellung der Drucktinten

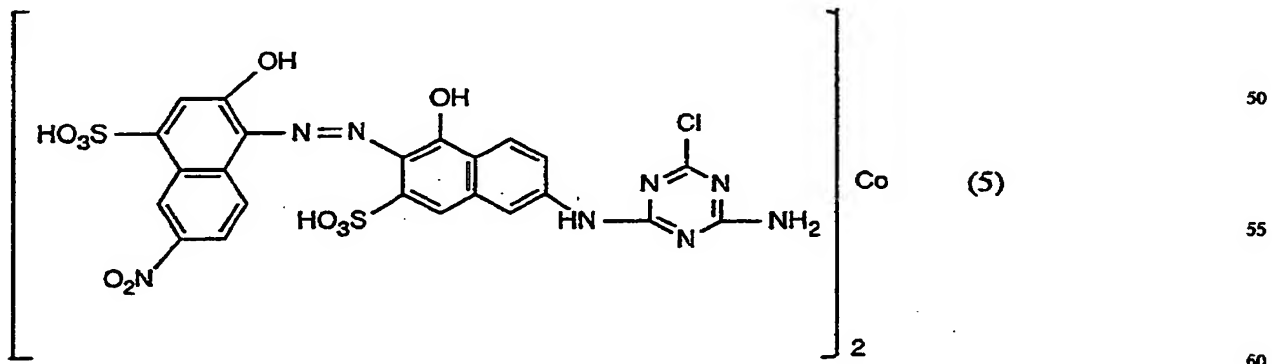
20

## Beispiel 4

In einem geeigneten Reaktionsgefäß werden nacheinander 337,6 g deionisiertes Wasser und 0,8 g 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 16 g Polyethylenglykol 600, 16 g N-Methylpyrrolidon, 24 g einer handelsüblichen 40%igen flüssigen Formulierung eines schwarzen Farbstoffs enthaltend als Hauptkomponente die Verbindung der Formel



und als Nuancierkomponente die Verbindung der Formel



und 2 g des schwarzen flüssigen Pigmentpräparats gemäß Beispiel 1 miteinander vermischt. Der homogenisierten Lösung werden 2 g des nichtionischen Tensids der Formel



65

1,2 g Dioctylsulfobornsteinsäure-Na-Salz und 0,4 g n-Decanol zugesetzt, die Tinte während ca. 30 Minuten homogenisiert und anschließend mehrfach über 5 µm Papierfilter filtriert, um Grobanteile abzutrennen. Es wird

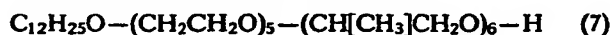
eine schaumarme schwarze Tinte mit guter Eignung für den Tintenstrahldruck erhalten.

## Beispiele 5—16

- 5 Analog wie in Beispiel 4 beschrieben lassen sich die Tinten folgender Zusammensetzung mit guter Eignung für den Tintenstrahldruck herstellen:

## Beispiel 5

- 10 4 g Farbstoff C.I. Acid Black 52 (1 : 2-Cr-Komplexfarbstoff)  
 2 g Pigmentpräparat gemäß Beispiel 3  
 16 g Polyethylenglykol 600  
 0,8 g 2-Amino-2-methyl-1-propanol  
 16 g N-Methylpyrrolidon  
 15 3,2 g nichtionisches Tensid der Formel (6) gemäß Beispiel 4  
 1,5 g nichtionisches Tensid der Formel



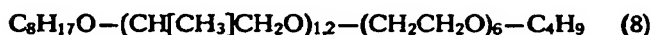
- 20 2,2 g n-Heptanol  
 355,8 deionisiertes Wasser

## Beispiel 6

- 25 5 g Farbstoff der Formel (5) gemäß Beispiel 4  
 4 g Pigmentpräparat gemäß Beispiel 1  
 16 g Polyethylenglykol 600  
 2 g 2-Amino-2-methyl-1-propanol  
 12 g N-Methylpyrrolidon  
 30 1,2 g nichtionisches Tensid der Formel (6) gemäß Beispiel 4  
 0,8 g Dioctylsulfobernsteinsäure-Na-Salz  
 0,4 g Euxyl® K-400 (Biozid)  
 358,6 deionisiertes Wasser

## Beispiel 7

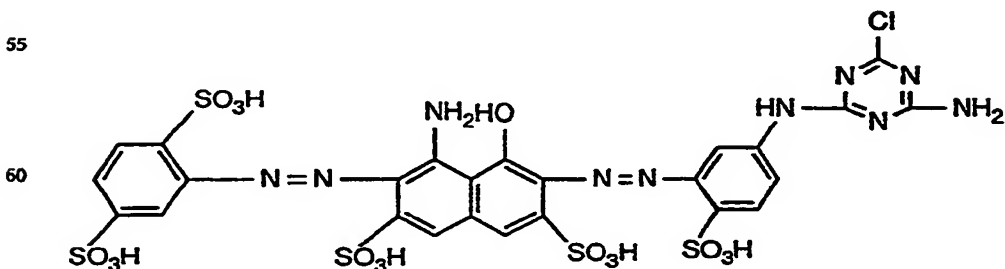
- 35 20 g flüssige Farbstoff-Formulierung gemäß Beispiel 4  
 20 g Pigmentpräparat gemäß Beispiel 3  
 16 g Polyethylenglykol 600  
 40 1,6 g 2-Amino-2-methyl-1-propanol  
 1 g N-Methylpyrrolidon  
 3,2 g nichtionisches Tensid der Formel



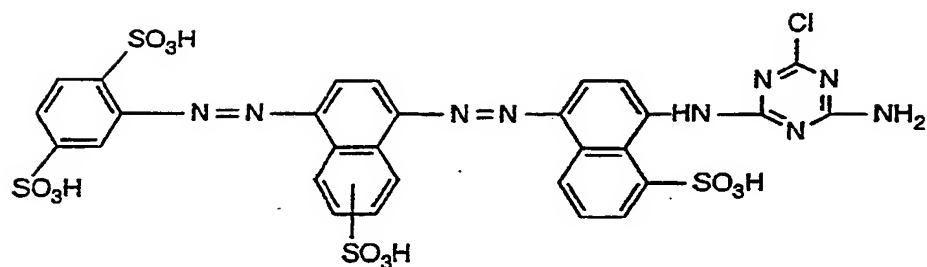
- 45 2 g Di-2-ethylhexylsulfobernsteinsäure-Na-Salz  
 0,4 g n-Decanol  
 335,8 deionisiertes Wasser

## Beispiel 8

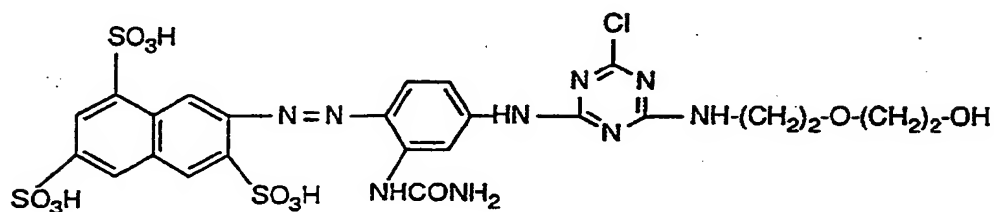
50 6 g Farbstoff der Formel



1,3 g Farbstoff der Formel



0,9 g Farbstoff der Formel



32 g Pigmentpräparat gemäß Beispiel 1  
 15 g Polyethylenglykol 600  
 1 g 2-Amino-2-methyl-1-propanol  
 10 g N-Methylpyrrolidon  
 4 g nichtionisches Tensid der Formel (8) gemäß Beispiel 7  
 2 g Di-2-ethylhexylsulfobernsteinsäure-Na-Salz  
 0,6 g 1,2-Dodecandiol  
 2,8 g Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure)-Hepta-Na-Salz  
 329,2 deionisiertes Wasser

#### Beispiel 9

2,5 g Farbstoff der Formel (5) gemäß Beispiel 4  
 40 g Pigmentpräparat gemäß Beispiel 1  
 12 g Polyethylenglykol 600  
 1 g 2-Amino-2-methyl-1-propanol  
 4 g nichtionisches Tensid der Formel (6) gemäß Beispiel 4  
 0,7 g Dioctylsulfobernsteinsäure-Na-Salz  
 0,9 g n-Octanol  
 0,5 g Euxyl®K-400 (Biozid)  
 336,4 deionisiertes Wasser

#### Beispiel 10

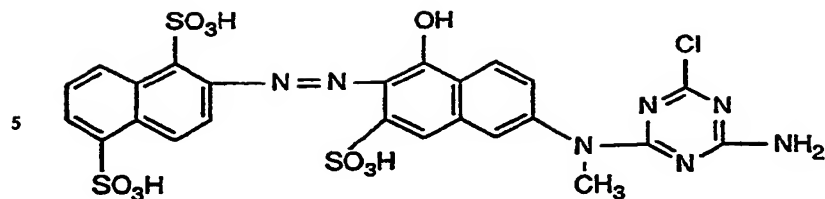
8 g 7 Farbstoff C.I. Acid Black 172 (Constitution No. 15711)  
 3,6 g Pigmentpräparat gemäß Beispiel 3  
 8 g Polyethylenglykol 600  
 4 g 2-Amino-2-methyl-1-propanol  
 16 g N-Methylpyrrolidon  
 2 g nichtionisches Tensid der Formel (8) gemäß Beispiel 7  
 1 g nichtionisches Tensid der Formel



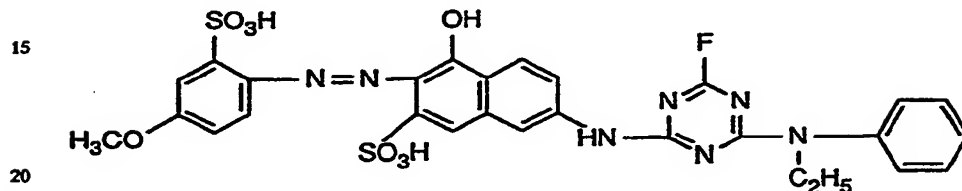
1,2 g n-Heptanol  
 357,2 deionisiertes Wasser

#### Beispiel 11

4 g Farbstoff der Formel



10 2 g Farbstoff der Formel



20 g Pigmentpräparat gemäß Beispiel 2

14 g Polyethylenglykol 600

1 g 2-Amino-2-methyl-1-propanol

4 g N-Methylpyrrolidon

4 g nichtionisches Tensid der Formel (8) gemäß Beispiel 7

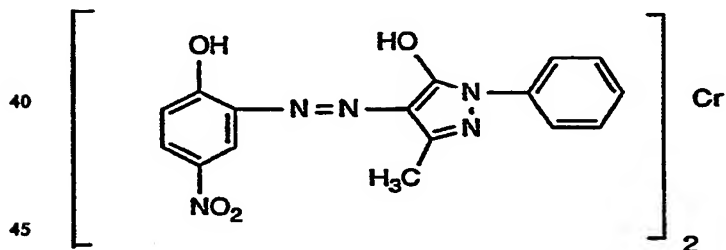
4 g Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure)-Penta-Na-Salz

2,8 g n-Octanol

344,2 deionisiertes Wasser

#### Beispiel 12

2 g Farbstoff der Formel



36 g Pigmentpräparat gemäß Beispiel 2

12 g Polyethylenglykol 600

1 g 2-Amino-2-methyl-1-propanol

8 g N-Methylpyrrolidon

4 g nichtionisches Tensid der Formel (6) gemäß Beispiel 4

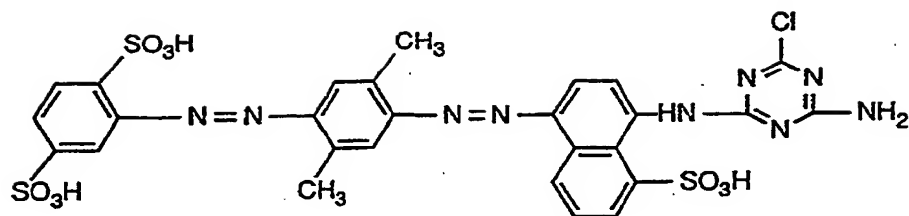
1,8 g Di-2-ethylhexylsulfobornsteinsäure-Na-Salz

0,5 g Euxyl®K-400 (Biozid)

334,7 deionisiertes Wasser

#### Beispiel 13

6 g Farbstoff der Formel



5

10

4 g Pigmentpräparat gemäß Beispiel 2  
 10 g Polyethylenglykol 400  
 3 g 2-Amino-2-methyl-1-propanol  
 6 g N-Methylpyrrolidon  
 2 g nichtionisches Tensid der Formel (6) gemäß Beispiel 4  
 2 g Dioctylsulfobernsteinsäure-Na-Salz  
 0,8 g n-Heptanol  
 336,4 deionisiertes Wasser

15

## Beispiel 14

20

8 g Farbstoff gemäß Beispiel 12  
 3,2 g Pigmentpräparat gemäß Beispiel 2  
 16 g Polyethylenglykol 600  
 2 g 2-Amino-2-methyl-1-propanol  
 16 g N-Methylpyrrolidon  
 3,2 g nichtionisches Tensid der Formel (8) gemäß Beispiel 7  
 0,2 g n-Decanol  
 0,4 g Euxyl®K-400 (Biozid)  
 351 deionisiertes Wasser

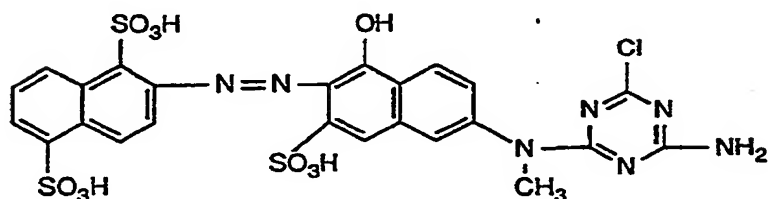
25

30

## Beispiel 15

4 g Farbstoff der Formel

35



40

45

2 g Pigmentpräparat gemäß Beispiel 2  
 16 g Polyethylenglykol 600  
 0,8 g 2-Amino-2-methyl-1-propanol  
 16 g N-Methylpyrrolidon  
 0,4 g nichtionisches Tensid der Formel (6) gemäß Beispiel 4  
 2 g Di-Tridecylsulfobernsteinsäure-Na-Salz  
 2,8 g Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure)-hepta-Na-Salz  
 356 deionisiertes Wasser

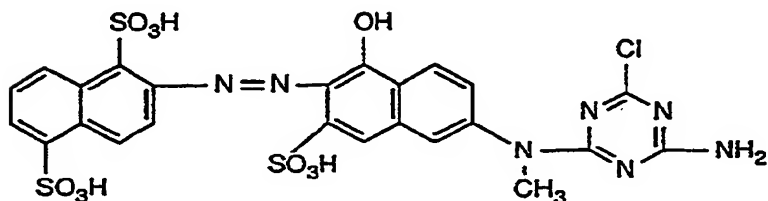
50

## Beispiel 16

55

4 g Farbstoff der Formel

60



65

44 g Pigmentpräparat gemäß Beispiel 2  
 16 g Polyethylenglykol 300  
 1,6 g 2-Amino-2-methyl-1-propanol  
 10 g N-Methylpyrrolidon  
 3,2 g nichtionisches Tensid der Formel (6) gemäß Beispiel 4  
 1,2 g n-Octanol  
 0,5 g Euxyl®K-400 (Biozid)  
 319,5 deionisiertes Wasser.

#### Applikationsbeispiel

Die gemäß Beispiel 4 hergestellte Tinte wird auf einem handelsüblichen Inkjet-Drucker der Firma Numaco (Epson Piezoelektrischer Druckkopf mit 28 Düsen) auf Etiketten aus geschäumtem Polyolefin appliziert. Es ergibt sich ein sattes Druckbild mit scharfen Kanten ohne Satelliten auch bei Strichen unterschiedlicher Breite, wie sie z. B. bei einem Strichcode zu finden sind. Das Druckbild der Etiketten ist sehr witterungsbeständig. Schrift und Strichcodes bleiben auf den Etiketten auch dann einwandfrei lesbar, nachdem sie monatelang der Witterung (direkte Sonnenbestrahlung und Regen) ausgesetzt worden sind.

#### Patentansprüche

##### 1. Wäßrige Drucktinte für den Tintenstrahldruck enthaltend

- (a) 0,1 bis 15 Gew.-% eines festen Pigmentpräparats enthaltend 10 bis 90 Gew.-% eines Pigments und 90 bis 10 Gew.-% eines carbonsäurehaltigen Polyacrylharzes
- (b) 0,1 bis 10 Gew.-% eines wasserlöslichen, anionischen Farbstoffes,
- (c) 0,5 bis 20 Gew.-% eines Trocknungsverzögerers,
- (d) 0,1 bis 5 Gew.-% einer Base,
- (e) 0,01 bis 5 Gew.-% eines nichtionogenen Tensids der Formel



worin R geradkettiges oder verzweigtes  $C_8-C_{22}$ -Alkyl ist,  $R_1$  für geradkettiges oder verzweigtes  $C_1-C_8$ -Alkyl,  $C_3-C_8$ -Cycloalkyl, Phenyl- $C_1-C_4$ -Alkyl oder Styryl steht, von  $Y_1$  und  $Y_2$  der eine Rest Methyl oder Ethyl und der andere Rest Wasserstoff bedeutet, und p und q unabhängig voneinander je eine Zahl von 0 bis 24 sind, wobei die Summe von (p + q) 2 bis 24 beträgt,

(f) 0,01 bis 5,0 Gew.-% mindestens einer Komponente aus der Gruppe

- (f<sub>1</sub>) geradkettiges oder verzweigtes  $C_6-C_{22}$ -Alkanol,
- (f<sub>2</sub>) geradkettiges oder verzweigtes  $C_6-C_{24}$ -Alkandiol,
- (f<sub>3</sub>) nichtionisches Tensid der Formel



worin R geradkettiges oder verzweigtes  $C_8-C_{22}$ -Alkyl ist, von  $Y_3$  und  $Y_4$  der eine Rest Methyl oder Ethyl und der andere Rest Wasserstoff bedeutet, und r und s unabhängig voneinander je eine ganze Zahl von 0 bis 24 sind, wobei die Summe von (r + s) 2 bis 24 beträgt, und

(f<sub>4</sub>) Verbindung der Formel



worin  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander je geradkettiges oder verzweigtes  $C_1-C_{16}$ -Alkyl bedeuten und  $M^{\oplus}$  ein Kation ist, und

(g) Wasser.

2. Wäßrige Drucktinte gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigmentpräparat (a) 30 bis 70 Gew.-% eines Pigments und 70 bis 30 Gew.-% eines Polyacrylharzes mit einer Säurezahl zwischen 50 und 300 und einem durchschnittlichen Molekulargewicht zwischen 30000 und 60000, welches im wesentlichen aus den drei Bauelementen Ethylacrylat, Methylmethacrylat und Acrylsäure oder Methacrylsäure besteht, enthält.

3. Wäßrige Drucktinte gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Direkt-, Säure- oder Reaktivfarbstoff der Monoazo-, Disazo-, Polyazo- oder Metallkomplexazo-Reihe mit einem Salzgehalt von  $\leq 0,1$  Gew.-% und vorzugsweise  $\leq 0,01$  Gew.-%, bezogen auf den Farbstoff, als Komponente (b) enthält.

4. Wäßrige Drucktinte gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Trocknungsverzögerer (c) ein Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 200 bis 800 ist.

5. Wäßrige Tinte gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Base (d) um Ammoniak, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-N,N-Dimethylamino-2-methyl-1-propanol, Dimethylethanolamin, Diethanolamin oder Triethanolamin, insbesondere um 2-Amino-2-methyl-1-propanol, handelt.

6. Wäßrige Drucktinte gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Tensid (e) um eine Verbindung der Formel (1) handelt, worin R geradkettiges oder verzweigtes  $C_8-C_{14}$ -Alkyl,  $R_1$   $C_1-C_4$ -Alkyl, p eine Zahl von 4 bis 9 und q eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten, und worin  $Y_1$  und  $Y_2$  die

im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

7. Wäßrige Drucktinte gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Komponente (f) um eine oder zwei Komponenten aus der Gruppe

- (f<sub>1</sub>) geradkettiges oder verzweigtes C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>-Alkanol,
- (f<sub>2</sub>) geradkettiges oder verzweigtes C<sub>6</sub>—C<sub>14</sub>-Alkan-1,2-diol,
- (f<sub>3</sub>) nichtionisches Tensid der Formel

5



worin R<sub>2</sub> C<sub>8</sub>—C<sub>14</sub>-Alkyl, r eine Zahl von 2 bis 10 und s eine Zahl von 0 bis 10 sind und von Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> der eine Rest Methyl und der andere Rest Wasserstoff bedeutet, und

10

(f<sub>4</sub>) Verbindung der Formel



15

worin R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander je geradkettiges oder verzweigtes C<sub>4</sub>—C<sub>16</sub>-Alkyl bedeuten und M<sup>⊕</sup> ein Kation ist, handelt

8. Wäßrige Drucktinte gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung, eines oder mehrerer wasserverdünnter organischer Lösungsmittel enthält.

20

9. Wäßrige Drucktinte gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem wasserverdünnten organischen Lösungsmittel um ein C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkanol oder N-Methylpyrrolidon handelt.

10. Wäßrige Drucktinte für den Tintenstrahldruck gemäß Anspruch 1, enthaltend

- (a) 0,1 bis 5 Gew.-% eines festen Pigmentpräparats enthaltend 30 bis 70 Gew.-% eines Pigments und 70 bis 30 Gew.-% eines carbonsäuregruppenhaltigen Polyacrylharzes mit einer Säurezahl zwischen 50 und 300 und einem durchschnittlichen Molekulargewicht zwischen 30000 und 60000,
- (b) 0,5 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer wasserlöslichen, anionischen Farbstoffe,
- (c) 1,0 bis 8 Gew.-% eines Polyethylenglykols mit einem Molekulargewicht zwischen 200 und 800 als Trocknungsverzögerer,
- (d) 0,1 bis 2,5 Gew.-% einer Base ausgewählt aus der Gruppe Ammoniak, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-N,N-Dimethylamino-2-methyl-1-propanol, Dimethylethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin,
- (e) 0,05 bis 2 Gew.-% eines nichtionogenen Tensids der Formel

30



35

worin R geradkettiges oder verzweigtes C<sub>8</sub>—C<sub>14</sub>-Alkyl, R<sub>1</sub> C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, p eine Zahl von 4 bis 9 und q eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten und von Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> der eine Rest Methyl oder Ethyl und der andere Rest Wasserstoff ist,

(f) 0,1 bis 2 Gew.-% einer oder zweier Komponenten aus der Gruppe

40

- (f<sub>1</sub>) geradkettiges oder verzweigtes C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>-Alkanol,
- (f<sub>2</sub>) geradkettiges oder verzweigtes C<sub>6</sub>—C<sub>14</sub>-Alkan-1,2-diol,
- (f<sub>3</sub>) nichtionisches Tensid der Formel



45

worin R<sub>2</sub> C<sub>8</sub>—C<sub>14</sub>-Alkyl, r eine Zahl von 2 bis 10 und s eine Zahl von 0 bis 10 sind und von Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> der eine Rest Methyl und der andere Rest Wasserstoff bedeutet, und

(f<sub>4</sub>) Verbindung der Formel



50

worin R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander je geradkettiges oder verzweigtes C<sub>4</sub>—C<sub>16</sub>-Alkyl bedeuten und M<sup>⊕</sup> ein Kation ist, und

(g) Wasser.

55

11. Wäßrige Drucktinte für den Tintenstrahldruck gemäß Anspruch 1, enthaltend

- (a) 0,1 bis 3 Gew.-% eines festen Pigmentpräparats enthaltend 30 bis 70 Gew.-% eines Pigments und 70 bis 30 Gew.-% eines Polyacrylharzes mit einer Säurezahl zwischen 50 und 300 und einem durchschnittlichen Molekulargewicht zwischen 30000 und 60000, welches im wesentlichen aus den drei Bauelementen Ethylacrylat, Methylmethacrylat und Acrylsäure oder Methacrylsäure besteht,
- (b) 0,5 bis 2,5 Gew.-% eines oder mehrerer wasserlöslichen, anionischen Farbstoffe mit einem Salzgehalt von ≤ 0,1 Gew.-%, bezogen auf den Farbstoff,
- (c) 1,5 bis 6 Gew.-% eines Polyethylenglykols mit einem Molekulargewicht zwischen 200 und 800 als Trocknungsverzögerer,
- (d) 0,1 bis 2,5 Gew.-% 2-Amino-2-methyl-1-propanol als Base,
- (e) 0,1 bis 1 Gew.-% eines nichtionogenen Tensids der Formel

60

65



worin R geradkettiges oder verzweigtes C<sub>8</sub>—C<sub>14</sub>-Alkyl, R<sub>1</sub> C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, p eine Zahl von 4 bis 9 und q eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten und von Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> der eine Rest Methyl oder Ethyl und der andere Rest Wasserstoff ist,

(f) 0,1 bis 2,0 Gew.-% einer Komponente aus der Gruppe

(f<sub>1</sub>) geradkettiges oder verzweigtes C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>-Alkanol,

(f<sub>2</sub>) geradkettiges oder verzweigtes C<sub>6</sub>—C<sub>14</sub>-Alkan-1,2-diol,

(f<sub>3</sub>) nichtionisches Tensid der Formel



worin R<sub>2</sub> C<sub>8</sub>—C<sub>14</sub>-Alkyl, r eine Zahl von 2 bis 10 und s eine Zahl von 0 bis 10 sind und von Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> der eine Rest Methyl und der andere Rest Wasserstoff bedeutet, und

(f<sub>4</sub>) Verbindung der Formel



worin R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander je geradkettiges oder verzweigtes C<sub>4</sub>—C<sub>16</sub>-Alkyl bedeuten und M<sup>⊕</sup> ein Kation ist, und

(g) Wasser.

12. Verwendung von wäßrigen Drucktinten gemäß Anspruch 1 zum Bedrucken von Papier, beschichteten Papieren, Papier-Polyester-Laminaten, Metallen, Kunststoffen, Glas, Keramik, Zellglas und lackierten Zellglasqualitäten.

13. Verwendung von wäßrigen Drucktinten gemäß Anspruch 12 zum Bedrucken von Verpackungen auf Papier- und Kunststoffbasis.